Phil Diss

Chemie

Beiträge zur Kenntnis des Bienenwachses.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu Münster i. W.

vorgelegt von

EDUARD KRAPOHL

aus Lippstadt.

1935

Buchdruckerei Franz Eggert, Duisburg-Hamborn.

Dekan: Prof. Dr. v. Salis
Referent: Prof. Dr. Bömer

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 3. 1927

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Beiträge zur Kenntnis des Bienenwachses.

Über die Zusammensetzung des Bienenwachses, insbesondere über die Natur der darin vorhandenen chemischen Verbindungen, ist schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts gearbeitet worden. Brodie[1]) hat die ersten Untersuchungen darüber angestellt und es gelang ihm, sowohl die frei vorkommende Cerotinsäure als auch Myricylalkohol und Palmitinsäure zu isolieren.

Zur Gewinnung der Cerotinsäure kochte er das Bienenwachs wiederholt mit starkem Alkohol aus und behandelte die nach dem Abkühlen erhaltenen Niederschläge in derselben Weise, bis der Schmelzpunkt von etwa 70° erreicht war. Zur weiteren Reinigung löste er dieses Säuregemisch in kochendem Alkohol wieder auf und fällte mit einer gleichfalls kochenden alkoholischen Lösung von Bleiacetat. Nachdem die Bleisalze, zur Entfernung aller nicht sauren Beimengen, mit Aether genügend ausgewaschen worden waren, vurden sie mit Essigsäure zersetzt, und die abgeschiedenen Säuren wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnene Säure wies einen Schmelzpunkt von 78—79° auf. Schalteje ff[2]) konnte aber später nachweisen, daß die nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Cerotinsäure von der Formel $C_{27}H_{54}O$ ein Gemenge mehrerer Säuren war, aus welchen er eine zweite Säure mit dem Schmelzpunkt 91° isolieren konnte. Nafzger[3]) setzte die Untersuchungen in dieser Richtung fort. Er stellte die rohe Cerotinsäure nach einem etwas von dem früheren abweichenden Verfahren dar. Die nach mehrmaligem Auskochen des Bienenwachses mit Alkohol erhaltene Cerotinsäure wurde in die Natriumseife übergeführt, die Seife durch Natriumchlorid ausgesalzen, getrocknet und in einem Extraktionsapparat vollständig von allen nicht sauren Produkten befreit. Das Natriumsalz wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Aus dem so gereinigten Salz wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 77.5° abgeschieden. Durch wiederholte fraktionierte Fällung konnte Nafzger diese rohe Cerotinsäure in zwei einheitliche Säuren zerlegen. Das Hauptprodukt bestand aus der genau bei 78° schmelzenden Cerotinsäure. Die Analysenwerte stimmten bei der freien Säure mit der Formel $C_{26}H_{52}O_2$, bei den Bleisalzen dagegen

[1]) Liebigs Annalen (1848) 67, 180; 71, 144.
[2]) Berichte (1876) 9, 278.
[3]) Liebigs Annalen (1884) 224, 225.

besser mit der Formel $C_{27}H_{54}O_2$ überein. Die in geringen Mengen vorhandene zweite Säure wies einen konstanten Schmelzpunkt von 89—90° auf. Die Analysenwerte dieser freien Säure und ihres Bleisalzes stimmten für die Formel der Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Dieselben Unstimmigkeiten wie sie sich für die beiden Säuren zeigen, erstreckt sich auch auf die Formel für Myricylalkohol. Brodie gewann diesen Alkohol auf folgende Weise: Er verseifte das nach der Entfernung der freien Säuren durch Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Myricyn und löste die Seife in einer großen Menge Wasser. Bei Siedehitze wurde die Seifenlösung mit einer Säure zersetzt und die so erhaltene geschmolzene Masse nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die Säuren in Lösung blieben. Nach wiederholten Umkrystallisationen erhielt er den Myricylalkohol vom Schmelzpunkt 85°, welcher nach seinen Analysen 60 Kohlenwasserstoffatome aufwies. Die späteren Untersuchungen von Schwalb[1]), der außer den bis dahin bekannten Bestandteilen des Bienenwachses noch zwei Kohlenwasserstoffe mit dem Schmelzpunkt 59.5° und 67° isolieren konnte, ergaben für Myricylalkohol die Formel $C_{31}H_{64}O$. Den Beweis für die Richtigkeit seiner Formel erbrachte er dadurch, daß er eine größere Menge Myricylalkohol durch Erhitzen mit Natronkalk auf 300° bei Luftabschluß in die entsprechende Säure überführte. Er erhielt so die Melissinsäure, welcher er aufgrund der Elementaranalyse und der einzelnen Metallbestimmungen der Bleisalze die Formel $C_{31}H_{62}O_2$ zuerkannte. In neuerer Zeit sind es besonders Gacard und Damoy[2]) gewesen, welche sich mit der Frage der Zusammensetzung des Bienenwachses beschäftigt haben. Sie konnten je 4 verschiedene Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Säuren isolieren, die nach ihren Angaben sämtlich unpaare Kohlenstoffatomzahlen aufweisen sollen, nämlich:

I. Kohlenwasserstoffe:

1) Pentakosan, $C_{25}H_{52}$; S. P. = 54—54.9°
2) Heptakosan $C_{27}H_{56}$; S. P. = 59.2—59.5°
3) Nonakosan, $C_{29}H_{60}$; S. P. = 63,5°
4) Hentriakontan $C_{31}H_{64}$; S. P. = 68.4—69°

II. Alkohole:

1) Neocerylalkohol $C_{25}H_{52}O$; S. P. = 75.5°
2) Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$; S. P. = 80°
3) Montanylalkohol $C_{29}H_{60}O$; S. P. = 84°
4) Myricylalkokol $C_{31}H_{64}O$; S. P. = 87°

III. Säuren:

1) Neocerotinsäure, $C_{25}H_{58}O_2$; S. P. = 77.8°
2) Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$; S. P. = 82.5°
3) Montanylsäure $C_{29}H_{58}O_2$; S. P. = 86.8°
4) Melissinsäure $C_{31}H_{62}O_2$; S. P. = 90°

[1]) Liebigs Annalen (1886) 235, 106
[2]) Journal de Pharmacie et de Chemie (1893) 49, Compt. rend. 177, 1222; 1442 (1923).

Zur Zerlegung der Alkohol- und der Säuregemische verfuhren sie in der Weise, daß sie unter Anwendung von Benzol und und Alkohol bei bestimmten Temperaturen von den abgeschiedenen Krystallen abfiltrierten. Auf diese Weise wurden bei der Aufteilung der Alkohole vier Fraktionen, und zwar bei 40°, 30°, 20° und Zimmertemperatur durchgeführt. Die so erhaltenen Fraktionen wurden dann weiter in die Essigsäure- oder Oxalsäureester übergeführt und wiederum aus Aceton und Chloroform in derselben Weise fraktioniert. In analoger Weise wurden auch die Säuren zerlegt. Zu ihren analytischen Bestimmungen der Alkohole benutzten sie die Methode der Jod-Bestimmungen in den betreffenden Jodverbindungen, und die Bestimmung der Verseifungszahlen der Essigsäureester, während bei den Säuren die Bestimmung des Silbergehaltes der Silbersalze ausgeführt wurde. Die großen Schwierigkeiten die sich einer Reindarstellung der Wachskomponenten entgegenstellen geben sich schon in den verschiedenen Werten für die Schmelzpunkte wie auch für die Formeln zu erkennen. Bei den Methoden der fraktionierten Kristallisation, welche in den vorliegenden Arbeiten angewendet wurden, besteht die Gefahr, daß die auf diesem Wege gewonnenen und als einheitlich angesprochenen Körper doch noch Gemische verschiedener Komponenten sind, wie es schon häufiger nachgewiesen werden konnte.

Auffallend ist an den letzten Arbeiten von Gascard und Damoy, daß sie keine Palmitinsäure haben nachweisen können und die Beantwortung der Frage offen lassen, ob die Säure, mit welcher der Myricylalkohol verestert ist, in der Tat Palmitinsäure ist, wie Brodie und seine Nachfolger annahmen.

Bisher ist also eine ganze Reihe von Stoffen im Bienenwachs nachgewiesen, von denen die einen im freien Zustande vorkommen, während man von anderen, z. B. dem Myricylalkohol, annimmt, daß er mit Palmitinsäure verestert vorliegt. Außer den Kohlenwasserstoffen sind als im freien Zustande vorkommend nachgewiesen:

I) Melissinsäure $C_{31} H_{62} O_2$ in geringen Mengen
II) Cerotinsäure $C_{26} H_{52} O_2$ nach Holde (Seite 742) etwa 14%
III) Cerylalkohol $C_{26} H_{54} O$.

In quantitativer Hinsicht fanden an Kohlenwasserstoffen: A. und P. Buisine sowie Mangold[1] 12.7—13%, Kebler 12.5—14.5% und Hett und Ahrends[2] 12.8—17.35%.

[1]) Chem. Ztg. (1891) 15, 799.
[2]) Zeitschr. öffentl. Chemie (1899) 5, 91.

Eigene Untersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde beabsichtigt, aus dem Bienenwachs ohne vorherige Verseifung durch fraktionierte Lösung in ähnlicher Weise, wie dies bei den Glyceriden mit gutem Erfolg geschehen ist, die reinen Ester darzustellen. Es mußte von vornherein damit gerechnet werden, daß diese Darstellung beim Bienenwachs größere Schwierigkeiten bereiten würde, da in ihm neben den Estern größere Mengen Kohlenwasserstoffe, freie Alkohole und freie Säuren vorkommen, die möglicherweise bei der fraktionierten Lösung stören konnten.

Das für die Untersuchungen verwendete Bienenwachs, welches von einem hiesigen Bienenzüchter stammte, wurde im Trockenschrank geschmolzen und filtriert.

Die Bestimmung der Kennzahlen ergab folgende Werte:

Schmelzpunkt:	Säurezahl:	Verseifungszahl:	Jodzahl:
64°	20.2	92.7	9.4

Erste fraktionierte Lösung.

Im Gegensatz zu den bisher angewendeten Untersuchungsmethoden, bei denen zunächst die Säuren, Alkohole und Kohlenwasserstoffe isoliert wurden, um dann durch fraktionierte Krystallisation und fraktionierte Fällung die weitere Trennung der Gemische zu erreichen, wurde das gesamte Bienenwachs der fraktionierten Lösung unterworfen.[1]) 500 g Wachs wurden wiederholt in 1000 ccm Alkohol aufgekocht und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Krystallbrei abgesaugt. Auf diese Weise wurden sieben Fraktionen gewonnen.

Tabelle I

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7
Angew. Temperatur °C:	21.5	22.0	23.5	22.0	21.0	21.0	21.0
Gelöste Menge g:	3.2	3.1	3.3	2.9	2.4	2.1	1.9
Schmelzpunkt °C:	51.0	61.0	61.0	62.0	64.5	65.5	66.5

Da auf diese Weise nur geringe Mengen des Wachses in der Mutterlauge gelöst blieben, wurde bei den weiteren Fraktionen bei Siedehitze von den ungelösten Anteilen abgegossen und dieses Verfahren solange mit 1000 ccm Alkohol fortgesetzt, bis der auch in siedendem Alkohol unlösliche Rückstand säurefrei war. Das plötzliche Ansteigen der Schmelzpunkte[2]) der so gewonnenen Fraktionen bis 72.5°, erklärt sich durch die nun in Lösung gebliebenen freien Säuren. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Vgl. A. Bömer, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel (1917) 14, 90 u. (1909) 17, 353. J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel. 4. Aufl. 3, 1, 413.

[2]) Sämtliche Schmelzpunkte sind, soweit nicht anderes angegeben, unkorrigiert. Siehe ~~nachstehende~~ Tabelle der Schmelzpunktkorrekturen. (S. 38)

Tabelle 2.

Fraktion	gelöst g	Schmelzpunkte d. Gelöst. °C	Neue Fraktion	Frakt.	gelöst g	Schmp. °C	Neue Fraktion
8	23.5	72.5	64	26	5.0	68.5	
9	16.6	71.5		27	4.8	68.5	
10	13.0	71.8	65	28	3.5	68.7	zu 67
11	8.7	71.0		29	3.4	68.6	
12	7.6	71.0		30	3.4	68.0	
13	7.6	70.0		31	3.5	67.6	
14	8.3	70.8	66	32	2.6	67.0	
15	5.1	71.0		33	3.1	67.5	68
16	7.2	69.8		34	3.0	67.0	
17	12.7	67.9		35	4.8	67.0	
18	9.4	68.0		36	2.5	67.0	
19	10.1	68.0	67	37	5.0	66.9	69
20	8.4	68.0		38	5.7	66.5	
21	7.7	68.5		39	4.4	65.5	
22	6.6	68.5		40	4.5	65.0	
23	4.6	68.5		41	5.2	65.5	70
24	5.8	68.0		42	5.3	65.5	
25	4.5	68.5					

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, war bei den letzten Fraktionen der Schmelzpunkt bis auf 65° gesunken. Während die ersten Fraktionen zum größten Teil aus freien Säuren bestanden, erhalten die letzten Fraktionen das auch in heißem Alkohol sehr schwer lösliche Myricin. Der verbleibende Rückstand wurde nunmehr mit 500 ccm Benzol als Lösungsmittel weiter fraktioniert gelöst. Wie aus der folgenden Tabelle 3 zu ersehen ist, enthielten die Mutterlaugen nach dem Erkalten nach 9 weiteren Fraktionen, nur noch 0,85—1,25 g Rückstand.

Tabelle 3.

Fraktion	Temp. °C	Stunden	Menge g	Schmp. °C	Neue Frakt.
43	19.5	2	38.0	57.9	57
44	18.0	2	18.2	59.9	58
45	21.5	2	14.8	63.9	
46	18.5	15	6.0	64.0	59
47	19.0	2	4.7	67.8	
48	9.5	4	1.7	67.6	
49	9.0	4	1.0	67.5	60
50	10.0	3	0.85	67.7	
51	13.0	4	1.20	67.6	

Der in kaltem Benzol schwer lösliche Rückstand wurde nun bei steigenden Temperaturen mit 300 ccm Benzol zu Ende fraktioniert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

Fraktion	Temp. °C	Menge g	Schmp. °C	Neue Fraktion
52	21.0	3.13	69.7	61
53	25.0	6.45	71.5	62
54	35.0	6.20	72.7	63
55	45.0	5.78	73.5	I
56	Siedeh.	0.70	73.6	

Die Fraktionierung mit Benzol als Lösungsmittel war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Der in den ersten Fraktionen abgeschiedene Krystallbrei war von gallertartiger Beschaffenheit, wodurch nur eine mangelhafte Trennung von den Mutterlaugen erreicht werden konnte. Erst bei steigenden Temperaturen wurde eine immer grober werdende Krystallisation beobachtet, was zu der Annahme berechtigte, daß man auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper kommen würde. Die beiden Fraktionen mit den Schmelzpunkten 73,5° und 73,6° schieden sich in glänzenden Nadeln aus dem Lösungsmittel ab. Es mußte also schon durch die erste fraktionierte Lösung ein großer Reinheitsgrad eines einheitlichen Körpers (I) erreicht worden sein. Die gewonnenen Einzelfraktionen der Tabellen 2—4 wurden zu den 14 neuen Sammelfraktionen vereinigt und zwar zu den Fraktionen 64—70 der aus heißem Alkohol gewonnenen Einzelfraktionen, und zu den Fraktionen 57—63 von denen aus Benzol.

Zweite fraktionierte Lösung der aus Benzol gewonnenen neuen Sammelfraktionen Nr. 57– 63.

Die neuen Sammelfraktionen 57—63 der aus Benzol gewonnenen Einzelfraktionen wurden nunmehr einer zweiten fraktionierten Lösung unterworfen. Als Lösungsmittel wurde wieder Benzol angewendet. Die beiden letzten Einzelfraktionen der ersten fraktionierten Lösung mit den Schmelzpunkten 73.5° und 73.6° (Tabelle 4) wurden zusammengegeben, mit I bezeichnet und vorläufig zurückgestellt. Die Ergebnisse der zweiten fraktionierten Lösung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabellen 5—11.

Fraktionierte Lösung von Nr. 57—63.

Lösungsmittel: 100—400 ccm Benzol; Krystallisation: 1¼—16 Stunden bei 7—20 °C

Lösung	Tab. 5 Fraktion 57 (57.9°)		Tab. 6 Fraktion 58 (59.9°)		Tab. 7 Fraktion 59 (63.9—64.0°)		Tab. 8 Fraktion 60 (67.5—67.8°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	11.8	49.7	13.6	49.5	5.5	58.0	1.2	63.6
2	4.6	49.7	4.3	55.6	3.1	62.4	2.9	66.8
3	7.9	49.5	2.2	62.8	3.2	64.0	1.0	67.8
4	8.3	49.5	0.4	68.4	1.3	66.2	0.6	70.6
5	2.8	61.8			0.5	67.8		
6	0.6	63.9			1.3	72.0		

Lösung	Tab. 9 Fraktion 61 (69.7°)		Tab. 10 Fraktion 62 (71.5°)		Tab. 11 Fraktion 63 (72.7°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.2	69.1	0.2	68.2	0.14	69.4
2	0.7	70.9	0.9	70.2	1.3	71.9
3	1.1	71.8	1.0	72.0	1.5	73.2
4			0.3	72.6	1.9	74.0
5			0.6	73.6		

Die beiden letzten Fraktionen der fraktionierten Lösung von Nr. 62 und 63 mit den Schmelzpunkten 73.6° und 74° (Tabelle 10 u. 11) bestanden, wie die beiden letzten Fraktionen der ersten fraktionierten Lösung mit den Schmelzpunkten 73,5° und 73.6° (Tabelle 4; D), wiederum aus glänzenden Krystallnadeln. Diese 4 Fraktionen wurden vereinigt, in 325 ccm Benzol gelöst, und langsam umkrystallisiert. Nach zweimaliger Umkrystallisation war der Schmelzpunkt auf 75.0° gestiegen; eine weitere Erhöhung war nicht mehr zu erreichen. Der konstante Schmelzpunkt und die einheitliche Krystallstruktur ließen darauf schließen, daß ein reiner Körper vorlag, der zur weiteren Identifizierung zunächst zurückgestellt wurde. Die übrigen Mutterlaugenfraktionen der zweiten fraktionierten Lösung der aus Benzol gewonnenen Sammelfraktionen von Nr. 57—63 wurden nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den folgenden 7 neuen Fraktionen zusammengegeben und zur weiteren Aufarbeitung zurückgestellt.

Tabelle 12.

Fraktion	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen	Menge g	Fraktion	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen	Menge g
71	49.5—50.5	46.1	75	68.2—69.4	1.5
72	55.6—58.0	9.5	76	70.0—71.0	1.7
73	61.4—63.9	13.1	77	72.0—73.0	4.2
74	66.2—67.8	5.45			

Zweite fraktionierte Lösung der aus heißem Alkohol gewonnenen neuen Sammelfraktionen.

Nunmehr wurden auch die Sammelfraktionen Nr. 64—70 (Tabelle 2) der aus heißem Alkohol gewonnenen Einzelfraktionen der zweiten fraktionierten Lösung unterworfen. Als Lösungsmittel wurde Aether verwendet. Da aber die einzelnen Fraktionen in siedendem Aether nur schwer löslich waren, mußten große Mengen Lösungsmittel verwendet werden. Die zweite Fraktion ging infolge Glasbruches verloren. Die Ergebnisse dieser zweiten fraktionierten Lösung sind in den nachstehenden Tabellen Nr. 13—18 zusammengestellt.

Tabellen 13—18.

Fraktionierte Lösung von Nr. 64—70.

Lösungsmittel: 300—2000 ccm Aether; Krystallisation: 1—15 Stunden bei 5—21.5°

Lösung	Tab. 13 Fraktion 64 (72.5°)		Tab. 14 Fraktion 66 (70—71°)		Tab. 15 Fraktion 67 67.9—68.7°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	7.13	65.5	12.43	63.6	29.38	62.2
2	7.14	72.0	6.62	71.0	13.30	68.2
3	3.23	72.5	2.03	77.6	6.29	73.0
4	2.08	76.4	2.05	83.0	5.15	73.2
5	0.50	72.3	0.50	75.7	6.00	75.0
6	0.42	71.8	0.16	72.5	5.06	68.0
7	0.28	71.0	0.24	70.6	1.31	67.5
8	0.16	76.0	0.01	69.8	2.93	70.0
9	0.68	78.8	1.40	76.0	2.16	70.5
10					1.65	72.0
11					2.08	73.5
12					0.80	73.5
13					1.02	75.2
14					0.95	76.6
15					0.52	75.5
16					0.62	70.5
17					0.46	74.8
18					0.72	76.3
19					0.40	79.5
20					0.25	81.0

Lösung	Tab. 16 Fraktion 68 (67—67.5°)		Tab 17 Fraktion 69 (66.5°)		Tab. 18 Fraktion 70 (65.5°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	3.70	55.0	4.08	52.5	9.28	51.5
2	1.11	63.7	1.55	60.0	2.23	59.4
3	0.49	66.9	1.19	61.3	0.93	63.9
4	0.36	69.0	0.40	67.2	1.46	66.1
5	0.23	70.9	0.30	69.4	0.75	68.0
6	0.19	72.0	0.18	70.1	1.00	71.0
7	0.16	74.5	0.27	70.3	0.38	71.0
8	0.15	74.1	0.31	75.0	0.42	72.3
9	0.10	78.0	0.24	75.0	0.21	72.5
10			0.17	75.0	0.28	74.5
11			0.09	78.3	0.17	74.5
12					0.09	77.0

Die einzelnen Mutterlaugenfraktionen von der zweiten fraktionierten Lösung der aus heißem Alkohol gewonnenen Fraktionen wurden wieder nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den folgenden neuen Fraktionen Nr. 78—88 zusammengegeben.

Tabelle 19.

Fraktion	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen °C	Menge g	Fraktion	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen °C	Menge g
78	51.5—55.0	14.95	84	70.1—72.0	19.75
79	59.4—60.0	5.09	85	72.1—74.0	14.95
80	61.3—63.9	30.10	86	74.1—76.0	9.73
81	64.0—66.0	16.35	87	76.1—78.0	7.0
82	66.1—68.2	22.60	88	über 78.0	2.15
83	68.3—69.9	0.67			

Die auffallenden Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunkten der einzelnen Unterfraktionen dieser zweiten fraktionierten Lösung konnte nur von den noch vorhandenen freien Säuren herrühren. Deshalb wurden alle bis jetzt erhaltenen Fraktionen, bevor eine dritte Fraktionierung vorgenommen wurde, entsäuert; es sind dieses die Fraktionen Nr. 1—7 (Tabelle 1), Nr. 71—77 (Tabelle 12), Nr. 78—88 (Tabelle 19).

Die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel bei der Entsäuerung erwies sich als unmöglich, da beim Versetzen mit Lauge eine voll-

ständige Emulgierung eintrat. Aus diesem Grunde wurde Aether verwendet, was aber den Nachteil hatte, daß wieder mit großen Mengen Lösungsmitteln gearbeitet werden mußte. Die Entsäuerung geschah in folgender Weise:

Jede einzelne Fraktion wurde in Aether gelöst, in einen Scheidetrichter übergeführt und eine geringe Menge Wasser und einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt. Darauf wurde solange stark verdünnte, wässerige Natronlauge zugegeben, bis nach kräftigem Durchschütteln die Seifenlösung stark rot gefärbt war. Nach einiger Zeit wurde die wässerige Schicht abgelassen und die Aetherlösung noch dreimal mit Wasser gewaschen. Hierbei ließ es sich nicht vermeiden, daß beim Versetzen der Lösung mit Natronlauge immer mehr oder weniger große Mengen nicht saurer Bestandteile aus der Lösung ausgefällt wurden, welche sich durch Filtration nicht ganz von der Seifenlösung trennen ließen. Das nicht mehr zu trennende Gemisch wurde in einer Porzellanschale mit etwas gereinigtem Sand zur Trockene eingedampft, und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Aether die unverseiften Bestandteile von dem Rest der Seifen getrennt. Aus der Seifenlösung wurde dann die Säure abgeschieden. In den beiden folgenden Tabellen Nr. 20 und 21 sind die Ergebnisse der Entsäuerung der Fraktionen Nr. 1—7 und der Fraktionen Nr. 78—88 zusammengestellt. Die aus Benzol gewonnenen Fraktionen Nr. 71—77 enthielten keine freien Säuren mehr.

Tabelle 20.

Schmelzpunkte der aus den Fraktionen Nr. 1—7 gewonnenen freien Säuren.

Nr.	Menge g	Schmelzp. °C
1	2.05	54.6
2	0.56	65.0
3	1.30	67.2
4	1.42	69.0
5	0.70	71.5
6	0.65	71.5
7	0.95	72.0

Tabelle 21.

Schmelzpunkte der aus den Fraktionen Nr. 78-88 gewonnenen freien Säuren.

Nr.	Menge g	Schmelzp. °C
78	1.35	68.0
80	0.49	77.0
81	2.14	70.0
84	4.50	79.0

Wie aus der Tabelle 21 zu ersehen ist, hatten sich die freien Säuren außer den Fraktionen Nr. 1—7, deren Hauptbestandteil sie ausmachten, nur noch in vier weiteren Fraktionen der zuerst aus heißem Alkohol, dann aus Aether gewonnenen neuen Fraktionen Nr. 78—88 angesammelt. Nach Entfernung der freien Säuren wurden noch einmal die Schmelzpunkte der entsäuerten Fraktionen Nr. 78—88 bestimmt, da, wie zu erwarten war, durch die Entfernung der freien Säuren größere Änderungen eingetreten sein mußten, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 22

Nr.	Vor der Entsäuerung		Nach der Entsäuerung		Bemerkung
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	
78	14.95	51.5-55.0	13.10	50.5	
79	5.09	59.4-60.0	4.41	59.6	war säurefrei
80	30.10	61.3-63.9	28.88	51.4	
81	16.35	64.0-66.0	13.25	54.5	
82	22.60	66.3-68.3	22.30	67.3	war säurefrei
83	0.67	68.3-69.9	0.60	69.6	„ „
84	19.75	70.1-72.0	14.74	70.0	
85	14.95	72.1-74.0	14.60	70.5	war säurefrei
86	9.73	74.1-76.0	9.30	72.0	
87	7.0	76.1-78.0	6.69	77.0	
88	2.15	über 78	1.94	79.1	

Vergleicht man die Mengenverhältnisse der nach der zweiten fraktionierten Lösung gewonnenen neuen Sammelfraktionen (Tabelle 12 und 22) so findet man, daß bei der niedrigst schmelzenden Fraktion mit den Schmelzpunkten 50.5—54.5° und höheren mit den Schmelzpunkten 70 und 70.5° eine deutliche Anhäufung stattgefunden hat.

Fraktion Nr. 71 mit dem Schmelzpunkt 49.5—50.5° (Tabelle 12) wurde nun zunächst untersucht.

Untersuchung von Fraktion Nr. 71; Gewicht 46 g.

Um die niedrigst schmelzenden Anteile zu gewinnen, wurde als Lösungsmittel Aceton angewendet, wovon zur klaren Lösung der Fraktion bei Siedehitze 950 ccm gebraucht wurden. Beim Abkühlen fiel der gelöste Körper zunächst in grobflockigen, voluminösen Massen aus, während nach einigem Stehen eine wesentlich feinere Abscheidung eintrat. Nach dem Erkalten wurde von dem Niederschlag abgesaugt und das Lösungsmittel abdestilliert.

Schmelzpunkt der Krystalle: 53.5°, des gelösten Niederschlages: 26—28°. Der abgesaugte Krystallbrei wurde noch einmal in 950 ccm Aceton gelöst und da bei etwa 40° die feinere Krystallisation eintrat, wurde bei dieser Temperatur von den grob abgeschiedenen Anteilen abgesaugt und nach dem völligen Erkalten ein zweites Mal filtriert. Auf diese Weise wurde die Fraktion in zwei verschiedene Krystallisationen getrennt. Schmelzpunkt der 1. Krystalisation: 55.0°, der 2. Krystallisation: 47.5°, des gelösten Körpers: 35.3°. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt der 1. Krystallisation: 56.0° und der 2. Krystallisation: 50.5°.

Da auch nach wiederholter Umkrystallisation eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes nicht mehr zu erreichen war, wurde die I. Krystallisation in drei Teile aufgeteilt.

Tabelle 23

I. Krystallisation			II. Krystallisation		
Fraktion	Menge g	Schmp. °C	Fraktion	Menge g	Schmp. °C
a	8.42	50.4	d	3.44	50.5
b	11.02	53.7			
c	5.09	56.0			

Die so erhaltenen neuen Fraktionen wurden einzeln weiter untersucht. Fraktion a wurde während der Untersuchung durch einen Aetherbrand vernichtet.

Fraktion b wurde zunächst aus einem aus gleichen Teilen Aether und Aceton bestehenden Gemisch fraktioniert gelöst.

Tabelle 24.

Fraktionierte Lösung von b.

(11.0 g); Schmp. 53.7°

Lösungsmittel: 250 ccm Aether-Aceton (1:1); Krystallisation: 1½-3½ Stdn. bei 15—20°.

Lösung:	1	2	3	4	Rest
Menge g:	0.31	0.33	0.81	2.38	—
Schmp. °C:	50.4	52.0	51.7	54.5	54.5

Da auch nach wiederholten Krystallisationen eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes nicht mehr eintrat, wurde von der als Rest bezeichneten Fraktion zunächst die Verseifungszahl bestimmt. Darauf wurde die gesamte Fraktion (Rest) verseift und durch Ausschütteln mit Aether die Alkohole von den Säuren getrennt.

Die Bestimmung der Verseifungszahl ergab bei 1.2435 g angewendeter Substanz 109.9.

Die Gewichte und die Schmelzpunkte der gewonnenen Alkohole und Säuren waren folgende:

	Menge g	Schmelzpunkt °C		Menge g	Schmelzpunkt °C
Alkohole:	3.22	70.5	Säuren:	2.80	54.0

In gleicher Weise wurde auch von der Unterfraktion b_4 mit demselben Schmelzpunkt 54.5° (Tabelle 24) die Verseifungszahl bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Fraktion in 2 gleiche Teile geteilt, um so eine doppelte Bestimmung vornehmen zu können.

I. Teil	II. Teil
Menge: 1.1675 g	Menge: 1.1513 g
Verseifungszahl: 109.9	Verseifungszahl: 110.1

In beiden Teilen wurden wieder die Alkohole und Säuren getrennt.

	Menge g	Schmelzpunkt °C		Menge g	Schmelzpunkt °C
Alkohole:	0.62	71.0	Alkohole:	0.52	71.0
Säuren:	0.47	52.5	Säuren:	0.44	52.0

Die Bestimmung der Säurezahlen der so gewonnenen Säuren ergab

204.4 205.0

In derselben Weise wie Fraktion b wurden auch die beiden übrigen Fraktionen c und d aufgearbeitet.

Fraktion c wurde also zunächst wieder aus einer 50 ccm Aether + Aceton-Lösung (1:1) bei 17—20° fraktioniert gelöst; Krystallisationszeit: 1¼—1½ Stunden.

Tabelle 25.

Fraktionierte Lösung von c.

(5.1 g vom Schmelzpunkt 56.0°)

Lösung:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Menge g:	0.66	0.44	0.40	0.35	0.20	0.14	0.15	0.09	0.08
Schmp. °C:	48.0	49 5	50.5	51.0	52.0	53.3	56.0	56.5	56.5

Da der Schmelzpunkt bei 56.5° keine weitere Änderung mehr erfuhr, wurden die beiden letzten Fraktionen Nr. 8 und 9 mit dem Rest wieder vereinigt, in 2 gleiche Teile geteilt und die Verseifungszahl bestimmt.

I. Teil
Gewicht: 0.9656 g
Verseifungszahl: 113.8

II. Teil
Gewicht: 0.9536 g
Verseifungszahl: 114.5

	Menge g	Schmelzpunkt °C		Menge g	Schmelzpunkt °C
Alkohole:	0.46	74.0	Alkohole:	0.37	74.0
Säuren:	0.37	57.0	Säuren:	0.35	57,2

Die Bestimmung der Säurezahlen ergab:

186.3 187.2

Fraktion d wurde ebenfalls wieder aus einer 50 ccm Aether + Aceton-Lösung (1:1) bei 17—20° fraktioniert gelöst; Krystallisationszeit 1½ Stunden.

Tabelle 26.

Fraktionierte Lösung von d.

II. Kristallisation (3.4 g Schmelzpunkt 50.5°).

Lösung:	1	2	3	4	5
Menge g:	0.44	0.43	0.35	0.25	0.20
Schmp. °C:	49.5	51.5	53.0	54.5	54.5

Die beiden letzten Fraktionen wurden wieder mit dem Rest vom gleichen Schmelzpunkt vereinigt und die Verseifungszahl bestimmt.

Gewicht: 1.4774 g; Verseifungszahl: 109.0.

	Menge g	Schmelzpunkt °C
Alkohole:	0.63	75.5
Säuren:	0.78	54.0

Die Bestimmung der Säurezahl ergab bei 0.7124 g angewendeter Substanz: 214.1.

Untersuchung der aus den Unterfraktionen b-d gewonnenen Alkohole.

Die Alkohole der einzelnen Unterfraktionen wurden zur weiteren Untersuchung der fraktionierten Lösung unterworfen. Als Lösungsmittel wurde zunächst wieder ein Gemisch bestehend aus gleichen Teilen Aether und Aceton angewendet. Da aber mit diesem Lösungsmittel sehr bald ein konstanter Schmelzpunkt der neuen Unterfraktionen erreicht war, wurde der Rest mit reinem Aether zu Ende fraktioniert. Die Ergebnisse dieser ersten fraktionierten Lösung sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Erste fraktionierte Lösung der Alkohole von Fraktion b-d.

Die Alkohole von Fraktion b Rest und b_4 wurden zusammengegeben und der ersten fraktionierten Lösung unterworfen.

Tabelle 27.

Fraktionierte Lösung von b Rest und b_4

(4.4 g; Schmp. °C 71.0)

Lösung:	1	2	3	4	5
Menge g:	0.48	0.51	0.48	0.42	0.29
Schmp. °C:	67.0	73.0	73.5	75.0	76.0
Lösung:	6	7	8	9	10
Menge g:	0.25	0.15	0.12	0.04	0.03
Schmp. °C:	77.5	77.5	79.5	80.4	80.5
Lösung:	11	12	13	14	15
Menge g:	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04
Schmp. °C:	82.2	83.5	85.1	85.0	85.2

Die einzelnen Mutterlaugenfraktionen wurden wieder nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den neuen Sammelfraktionen e—l zusammengegeben.

Tabelle 28

Fraktion	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen °C	Menge g	Frakt.	Schmelzpunkt der Einzelfraktionen °C	Menge g
e	unter 70.0	0.48	i	80—81.9	0.32
f	72—74.9	0.90	k	82—83.9	0.29
g	75—77.9	0.89	l	84—85.9	0.23
h	78—79.9	0.35			

Diese sieben neuen Sammelfraktionen wurden zurückgestellt, und zunächst die Alkohole der Fraktionen c und d der fraktionierten Lösung unterworfen. Die hierbei gewonnenen Unterfraktionen wurden nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den entsprechenden Sammelfraktionen gegeben, um dann zum zweiten Male fraktioniert zu werden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 29 und 30

Fraktionierte Lösung von c und d.

Lösungsmittel: 15—50 ccm Aether + Aceton; Krystallisation: 1¼—3 Stdn. bei 15—18°C.

Lösung	Tab. 29 Fraktion c (74.0°) Menge g	Schmp. °C	Bemerkung.	Lösung	Tab. 30 Fraktion d (75.5°) Menge g	Schmp. °C	Bemerkung.
1	0.26	55.1	zu e	1	0.09	68.5	zu e
2	0.05	69.9		2	0.09	79.5	zu h
3	0.05	75.5		3	0.08	81.5	
4	0.04	76.5	zu g	4	0.07	81.5	zu i
5	0.03	76.5		5	0.04	81.5	
6	0.04	79.0	zu h	6	0.03	79.0	zu h
7	0.04	83.0	zu k	7	0.02	79.5	
8	0.03	84.9	zu l	8	0.02	82.0	zu k
9	0.05	86.5	neue Frakt.	9	0.04	83.0	
10	0.05	86.5	m				

Nunmehr wurden die neuen Hauptfraktionen f—l mit den Schmelzpunkten von 72° bis 85.9° der zweiten fraktionierten Lösung unterworfen.

Zweite fraktionierte Lösung.

Tabelle 31—36

Fraktionierte Lösung von f—l.

Lösungsmittel: 15—20 ccm Aether; Krystallisation: 1¼—2½ Stdn. bei 19—19.5°C.

Lösung	Tab. 31 Fraktion f (72—74.9°)		Tab. 32 Fraktion g (75—77.9°)		Tab. 33 Fraktion h (78—79.9°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.37	70.5	0.22	69.5	0.15	74.5
2	0.20	72.0	0.09	71.6	0.06	77.6
3	0.25	78.0	0.15	72.0	0.08	84.2
4			0.14	78.2		
5			0.03	86.5		

Lösung	Tab. 34 Fraktion i (80—81.9°)		Tab. 35 Fraktion k (82—83.9°)		Tab. 36 Fraktion l (84—85.9°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.12	77.5	0.04	81.5	0.05	83.4
2	0.04	78.0	0.02	83.5	0.03	84.5
3	0.03	86.0	0.02	84.5	0.05	84.5
4			0.06	87.0	0.03	86.8
5					0.04	87.0
6					0.04	87.0

Die Unterfraktionen dieser zweiten fraktionierten Lösung mit den Schmelzpunkten von 86°—87° wurden mit der Fraktion m vom Schmelzpunkt 86.5° (Tabelle 29) zusammengegeben und noch drei Mal aus Aether umkrystallisiert. Eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes über 87° trat nicht mehr ein. Es mußte demnach ein einheitlicher Körper vorliegen, welcher aus Aether in feinen, seidigglänzenden Nadeln auskrystallisierte. Nach Schmelzpunkt und Krystallstruktur konnte es sich um den bekannten Myricylalkohol handeln. Von einer Bestimmung der Acetylzahl mußte wegen der geringen Substanzmengen abgesehen werden, welche aber im weiteren Gang der Untersuchungen mit größeren Substanzmengen nachgeholt wurde.

Untersuchungen der aus den Unterfraktionen b—d gewonnenen Säuren.

Die aus den Seifenlösungen abgeschiedenen Säuren der einzelnen Unterfraktionen wurden zunächst der fraktionierten Lösung unterworfen. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 37—39.

Fraktionierte Lösung von b—d.

Lösungsmittel: 15 ccm Aceton; Krystallisation: 1½—4 Stunden bei 19—19.5°.

Lösung	Tab. 37 Fraktion b (53.0°)		Tab. 38 Fraktion c (57.0°)		Tab. 39 Fraktion d (54.0°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	2.01	52.5	0.25	52.0	0.65	52.4
2	0.25	52.5	0.05	52.5	0.08	59.0
3	0.10	54.2	0.02	78.5		
4	0.09	68.5				
5	0.07	82.0				

Wie aus den vorstehenden drei Tabellen zu ersehen ist, bestanden die Hauptmengen der Fraktionen b—d aus niedrig schmelzenden Anteilen mit den Schmelzpunkten 52—52.5°, welche in den ersten Unterfraktionen enthalten waren. Die höher schmelzenden Anteile wurden wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht. Dagegen wurden die Unterfraktionen mit den Schmelzpunkten 52—52.5°, nämlich b_1 und b_2; c_1 und c_2 und d_1 wieder zusammengegeben und zunächst die Säurezahl bestimmt:

	Angewendete Menge:	Säurezahl:
I. Bestimmung:	1.4759 g	210.4
II. Bestimmung:	1.5380 g	209.8

Ein Vergleich der Schmelzpunkte mit den Säurezahlen zeigt, daß es kein einheitlicher Körper sein kann. Die Säurezahlen liegen zwischen den Werten für Palmitin- und Stearinsäure, während auch die Schmelzpunkte auf ein Gemisch verschiedener Komponenten schließen lassen. Zur weiteren Aufklärung wurde das Säuregemisch der fraktionierten Fällung unterworfen. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes wurde zunächst eine fraktionierte Fällung mit Bariumacetat versucht. Die Ergebnisse dieser Fällung sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 40.

Fraktionierte Fällung der Säuren von b—d.

(2.45 g; Schmp. 50—52.5°)

Fraktion	Gewicht der Fettsäuren g	Schmelzpunkte der Fettsäuren °C	Neue Fraktion
1	0.54	54.0	I
2	0.41	53.8	
3	0.50	53.5	II
4	0.28	54.0	
5	0.19	52.0	

Die zwei ersten und die drei letzten Unterfraktionen wurden zu zwei neuen Fraktionen zusammengegeben und von beiden die Säurezahl bestimmt.

	I.		II.	
	Angewendete Menge:	S. Z.	Angewendete Menge:	S. Z.
I. Bestimmung:	0.0237 g	207.6	0.9521 g	209.5
II. Bestimmung:	0.9015 g	207.0	0.9224 g	209.3

Wie aus den Schmelzpunkten und den Säurezahlen hervorgeht, war mit Bariumacetat keine wesentliche Trennung erreicht worden. Die Fraktionen I und II wurden deshalb wieder zusammengegeben und ein neuer Versuch mit Magnesiumacetat unternommen. Da in dem hochprozentigen Alkohol auch nach mehrstündigem Stehen keine Ausfällung von Magnesiumseifen erfolgte, wurde die Lösung darauf mit soviel Wasser verdünnt, bis die ausfallenden Seifen bei Siedehitze noch gerade klar gelöst wurden. Nach einigen Stunden wurde von dem nun erhaltenen Niederschlag abgesaugt und aus der Mutterlauge durch dieselbe Behandlung eine zweite Fällung erhalten. Die dritte Fraktion bestand aus den aus der Mutterlauge abgeschiedenen Säuren. Die folgende Tabelle 41 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 41.

Fraktionierte Fällung der Säuren mit Magnesiumacetat.

(1.62 g; Schmp. 52.5°)

Fraktion	Gewicht der Fettsäuren g	Schmelzpunkte der Fettsäuren °C	Neue Fraktion
1	0.59	58—58.5	
2	0.12	58.5	a
3	0.71	52.0	

Die beiden Unterfraktionen 1 und 2 wurden wieder zusammengegeben und noch einmal mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt.

Tabelle 42.

Fraktionierte Fällung von a.

(0.70 g; Schmp. 58.5°)

Menge g:	Nr. 1	0.45 g	Nr. 2	0.19 g
Schmp. °C:	„ 1	58.5	„ 2	51.0

Auch nach dieser zweiten Fällung blieb der Schmelzpunkt der am höchsten schmelzenden Fraktion bei 58.5°, wie ein Vergleich der Tabellen 41 und 42 zeigt. Da auch nach zweimaliger Umkrystallisation aus 80%igem Alkohol, der Schmelzpunkt der ersten Unterfraktion keine Änderung erfuhr, wurde von dem Körper mit dem Schmelzpunkt 58,5 die Säurezahl bestimmt.

	Angewendete Substanz:	Säurezahl:
I. Bestimmung:	0.4010 g	206.7
II. Bestimmung:	0.3852 g	208.5

Die geringen Mengen Substanz, worunter auch die Genauigkeit der Säurezahlen litt, ließ weitere Untersuchungen über die Einheitlichkeit der Säuren nicht zu. Der Schmelzpunkt wie auch die Säurezahlen sprechen für die Heptadecylsäure mit 17 Kohlenstoffatomen (Schmp. 207.7°), ohne daß damit gesagt sein soll, daß damit die Zusammensetzung der isolierten Säure genügend geklärt ist.

Als Abschluß der mit der Fraktion Nr. 71 angestellten Untersuchungen, wurden die bei der letzten Behandlung mit Aceton gewonnenen beiden Fraktionen mit den auffallend niedrigen Schmelzpunkten von 26—28° und 35,3° (Seite 13) einer weiteren Prüfung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden die beiden Fraktionen zunächst noch einmal zusammgegeben und aus Aceton umkrystallisiert. Der in der Mutterlauge gelöst gebliebene Körper wies nunmehr den Schmelzpunkt 22° auf. Bei der Verseifung blieb das Reaktionsgemisch trübe und nach einiger Zeit hatten sich Fettröpfchen an der Oberfläche abgeschieden. Durch dreimaliges Ausschütteln mit Petrolaether wurde das Unverseifbare von der Seifenlösung getrennt, der Petrolaether einige Male mit Wasser gewaschen und von den gelöst gebliebenen Anteilen abdestilliert. Das so gewonnene Unverseifbare wurde drei Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht. Nach einiger Zeit hatten sich wieder auch mit diesem Reagenz unangreifbare Fettröpfchen abgeschieden. Es konnte sich demnach nur noch um Kohlenwasserstoffe handeln, welche durch heiße Filtration von dem Reaktiongemisch getrennt wurden. Um noch etwa vorhandene geringe Mengen Alkohole zu entfernen, wurden die Kohlenwasserstoffe noch zweimal auf dieselbe Weise behandelt, mit Aether aufgenommen und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein farbloser Kohlenwasserstoff zurück, der schon bei 18—20° klar geschmolzen war. Leider mußte auch in diesem Falle wegen der sehr geringen Substanzmengen von weiteren Untersuchungen Abstand genommen werden. Es ist da-

mit aber erwiesen, daß außer den bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen noch solche mit viel niedriger Kohlenstoffatomzahl vorhanden sind, und daß ein neuer Versuch zu ihrer Isolierung mit größeren Mengen Ausgangsmaterial zum Ziele führen würde.

Wie nun die als Voruntersuchung gedachte Aufarbeitung der Fraktion Nr. 71 ergibt, hatte die zweite fraktionierte Lösung außer dem bei 75° schmelzenden Körper keine weitere Anreicherung einer einheitlichen Substanz gebracht, weshalb die übrigen Fraktionen Nr. 72—77 (Tabelle 12) und Nr. 78—88 (Tabelle 22) der dritten fraktionierten Lösung unterworfen wurden.

Dritte fraktionierte Lösung der aus Benzol gewonnenen neuen Fraktionen Nr. 72-77.

Die Ergebnisse dieser dritten fraktionierten Lösung sind in den folgenden Tabellen 43—48 zusammengestellt.

Tabellen 43—48.

Fraktionierte Lösung von Nr. 72-77.

Lösungsmittel: 100-200 ccm Benzol; Krystallisation: 1¼—1½ Stunden bei 8—35° C.

Lösung	Tab. 43 Fraktion 72 (55.6—58.0°)		Tab. 44 Fraktion 73 (61.4—63.9°)		Tab. 45 Fraktion 74 (66.2—77.8°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	2.80	48.0	0.83	51.5	1.43	63.5
2	0.65	53.0	1.12	58.5	1.37	65.5
3	1.40	57.3	1.99	61.0	0.61	66.0
4	0.72	61.0	2.39	63.5	0.33	66.0
5	0.96	62.0	1.13	64.0	0.22	66.0
6	0.82	62.5	0.69	64.0	0.35	66.5
7	0.12	63.5	0.55	64.0	0.48	68.0
8	0.30	66.0	0.56	64.0	0.46	69.5
9			0.27	66.5	0.35	72.0
10			0.35	67.0		
11			0.66	67.0		
12			0.22	67.0		
13			0.23	67.0		
14			0.82	69.0		

Lösung	Tab. 46 Fraktion 75 (68.2—69.4°)		Tab. 47 Fraktion 76 (70—71.0°)		Tab. 48 Fraktion 77 (72—73.0°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.35	67.0	0.19	69.0	0.73	58.0
2	0.66	70.0	0.16	70.0	1.06	69.0
3	0.33	71.0	0.22	70.0	0.90	72.5
4			0.13	70.0	0.59	72.5
5			0.07	70.0	0.37	74.0
6			0.35	74.0	0.25	74.0

Dritte fraktionierte Lösung der aus heißem Alkohol gewonnenen neuen Fraktionen von Nr. 78-88.

(Tabelle 22).

Tabellen 49—59.

Fraktionierte Lösung von Nr. 78—88.

Lösungsmittel: 100—800 ccm Aether + Aceton (1:1) u. 100—200 ccm Benzol

Krystallisation: 1¼—3 Stunden bei 3—20°C.

Lösung	Tab. 49 Fraktion 78 (50.5°)		Tab. 50 Fraktion 79 (59.6°)		Tab. 51 Fraktion 80 (51.4°)		Tab. 52 Fraktion 81 (54.5°)	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C
1	1.65	24-26.0	1.20	36-39	3.44	25-27	2.30	40-43
2	1.23	30-33	1.09	48.5-50	2.82	34-36	1.46	45-48
3	1.17	35-36.5	0.87	55.0	2.72	40-45	0.92	45-47.5
4	1.12	50.0	0.65	60.0	2.60	47.0	0.72	51-53
5	1.13	52.0	0.54	62.5	2.05	50.0	0.57	52-55
6	1.35	54.0	0.32	63.5	1.90	50.5	1.40	55.5
7	1.02	54.0	0.20	64.5	0.92	52.5	0.67	57.5
8	0.51	55.0			1.17	54.0	0.99	57.5
9	0.26	57.0			1.08	55.5	0.79	58.0
10	0.17	57.0			1.78	56.5	0.70	58.5
11	0.18	58.0			1.15	58.0	0.60	62.5
12	0.15	58.0			0.74	57.5	0.49	62.5
13	0.44	57.5			0.67	60.0	0.58	62.5
14	0.53	59.5			0.60	60.0		
15					0.54	63.5		
16					0.35	66.0		

Lösung	Tab. 53 Fraktion 82 (67.3°)		Tab. 54 Fraktion 83 (69.6°)		Tab. 55 Fraktion 84 (70.0°)		Tab 56 Fraktion 85 (70.5°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	3.33	39-42.5	0.39	67.5	2.16	54.0	1.74	54.0
2	1.99	50.5	0.20	70.0	1.67	60.5	1.10	59.0
3	1.28	53.5			1.31	64.0	1.47	62.0
4	1.88	56.5			1.14	66.0	1.69	63.0
5	3.96	57.0			0.95	67.5	2.34	66.0
6	2.59	61.5			0.98	68.5	0.88	68.5
7	0.73	63.5			0.94	69.5	0.92	71.0
8	1.15	65.5			0.86	70.0	0.76	71.5
9	0.64	67.0			0.56	70.5	0.70	73.5
10	0.58	68.0			0.50	71.5	0.64	74.5
11	0.21	69.0			0.90	72.5		
12	0.28	69.0			0.55	72.5		
13	0.23	69.0			0.69	72.5		
14	0.14	70.0						
15	0.58	71.0						

Lösung	Tab. 57 Fraktion 86 (72.0°)		Tab. 58 Fraktion 87 (77.0°)		Tab. 59 Fraktion 88 (79.1°)	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	2.90	62.5	2.35	61.5	0.59	67.0
2	2.72	64.5	1.56	68.0	0.37	71.0
3	0.97	65.5	0.43	70.0	0.30	77.5
4	0.32	67.0	0.25	72.0	0.20	78.0
5	0.34	68.5	0.54	73.5	0.12	79.9
6	0.21	70.0	0.18	75.0		
7	0.31	72.0	0.05	76.0		
8	0.20	73.5	0.02	77.5		
9	0.02	74.5	0.30	78.0		
10	0.03	76.0	0.23	79.0		
11	0.42	76.5				

Wie aus den Schmelzpunkten der einzelnen Unterfraktionen hervorgeht, hatte auch die dritte fraktionierte Lösung zu keinen einheitlichen Körpern mehr geführt. Aus allen gemachten Beobachtungen konnte geschlossen werden, daß auch weiteres Fraktionieren keine Aussicht auf Erfolg mehr versprach, was in erster Linie durch das mangelhafte

Krystallisationsvermögen der Gemische bedingt sein dürfte. Aus diesem Grunde wurde von weiteren fraktionierten Lösungen abgesehen. Die aus den Mutterlaugen gewonnenen Unterfraktionen der dritten fraktionierten Lösung wurden nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte von Grad zu Grad wieder zusammengegeben. Aus den so erhaltenen 30 neuen Fraktionen wurden die in der folgenden Tabelle 60 zusammengestellten 3 Fraktionen mit den Schmelzpunkten 54—56.9°, welche im Vergleich zu den übrigen eine geringe Anreicherung aufwiesen, und die 4 letzten, höchstschmelzenden Fraktionen mit den Schmelzpunkten 75—79.9° herausgenommen und zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Tabelle 60.

Fraktion	Menge g	Schmelzpt. °C	Fraktion	Menge g	Schmelzpt. °C
1	9.19	54-54.9	5	0.42	76-76.9
2	6.40	55-55.9	6	0.62	78-78.9
3	3.66	56-56.9	7	0.66	79-79.9
4	0.61	75-75.9			

Untersuchung des Körpers I vom Schmelzpunkt 75°.

(Seite 7—9)

Wie Brodie schon in seinen ersten Untersuchungen über das Bienenwachs mitgeteilt hatte, nahm er an, daß das in absolutem Alkohol unlösliche Myricin zum weitaus größten Teile aus Myricylpalmitat besteht. Es war ihm aber nicht gelungen, den reinen Ester zu isolieren. In den Verseifungsprodukten des Myricins, das einen Schmelzpunkt von 64° aufwies, konnte er nach wiederholten Umkrystallisationen sowohl den zwar nicht ganz reinen Myricylalkohol vom Schmelzpunkt 85°, als auch Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° nachweisen. Auch Gascard hatte vergeblich versucht, zu dem hypothetischen Myricylpalmitat zu gelangen. Durch Umkrystallisation des Myricins aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzin, konnte er aber eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes über 66° nicht erreichen, und bezweifelt schließlich die Annahme, daß der Myricylalkohol als Palmitinsäureester im Bienenwachs vorliege. Eine eindeutige Klärung dieser Frage war nur möglich, wenn es gelang, Myricylpalmitat aus dem Myricin zu isolieren. Wie aus dem Gang der vorliegenden Untersuchung ersichtlich ist, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei dem aus Benzol in feinen, seidigglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 75° um den gesuchten Ester handelte. Diese Annahme war umsomehr berechtigt, als das von Gascard synthetisch dargestellte Myricylpalmitat denselben Schmelzpunkt aufwies. Um die Zusammensetzung des Körpers aufzuklären wurde zunächst die Verseifungszahl bestimmt.

	Angewendete Menge	Verseifungszahl	Mittel
I. Bestimmung:	1.0270 g	81.6	81.3
II. Bestimmung:	0.9523 g	80.9	

Berechneter Wert für die Verseifungszahlen
für: $C_{30}H_{61}O \cdot C_{16}H_{31}O = 82.9$
für: $C_{31}H_{63}O \cdot C_{16}H_{31}O = 81.2$

Der aus dem Verseifungsprodukt gewonnene Alkohol krystallisierte aus Aether in feinen, seidigglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 87°, welcher auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht mehr erhöht wurde. Die Bestimmung der Acetylzahl ergab folgende Werte:

	Angewendete Menge	Acetylzahl	Mittel
I. Bestimmung:	1.1023 g	111.9	112.4
II. Bestimmung:	0.9024 g	113.0	

Berechneter Wert für die Acetylzahlen
für: $C_{30}H_{61}O \cdot CO \cdot CH_3 = 116.7$
für: $C_{31}H_{63}O \cdot CO \cdot CH_3 = 113.5$

Die aus der Seifenlösung gewonnenen Fettsäuren wiesen nach wiederholter Umkrystallisation den Schmelzpunkt 62.5° auf. Die Bestimmung der Säurezahl ergab folgende Werte:

	Angewendete Menge	Säurezahl	Mittel
I. Bestimmung:	0.9515 g	218.6	218.9
II. Bestimmung:	0.9012 g	219.2	

Wie aus den Kennzahlen hervorgeht, besteht der untersuchte Körper aus Myricylpalmitat.

In warmen Benzol ist Myricylpalmitat leicht löslich; in Aether und Aceton dagegen sehr schwer löslich wie die folgende Zusammenstellung zeigt: 100 ccm einer bei 15° gesättigten Lösung enthalten:
Aether: 0.0287 g; Aceton (Spez. Gew. 0.7998) 0.0028 g

Die Untersuchungsergebnisse bestätigen also einwandfrei, daß der Myricylalkohol als Palmitinsäureester in Bienenwachs vorliegt, wie bisher angenommen wurde. Ferner geht auch aus der Verseifungszahl der Ester und der Acetylzahl der Alkohole hervor, wie die Zusammenstellung oben zeigt, daß von den beiden für Myricylalkohol angeführten Formeln mit 30 und 31 Kohlenstoffatomen, die letzte die richtige zu sein scheint, wie sie auch von Schwalb und Gascard gefunden worden ist.

Untersuchung der Fraktion 1—7.

(siehe Tabelle 60)

Nunmehr wurden auch die Fraktionen 1—7 auf ihre Zusammensetzung weiter untersucht. Nachdem durch Umfällung der einzelnen Fraktionen aus Benzol keine wesentliche Änderung der Schmelzpunkte

mehr eingetreten war, wurden zunächst die beiden letzten Fraktionen 6 und 7 zusammengegeben und die Verseifungszahl bestimmt:

Angewendete Menge	Verseifungszahl
1.1923 g	84.2

Der Wert für die Verseifungszahl läßt schon erkennen, daß die Fraktion zum größten Teil aus Myricylpalmitat bestehen muß Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aether wies denn auch der aus dem Verseifungsprodukt abgeschiedene Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 87° auf. Die durch Ansäuern der Seifenlösung gewonnenen Säuren schmolzen bei 57°. Da die Menge von 0.45 g für eine fraktionierte Fällung nicht ausreichte, wurden zur Gewinnung größerer Mengen Säuren, auch die beiden folgenden Fraktionen Nr. 4 und 5 verseift, denn es war anzunehmen, daß auch diese beiden Fraktionen neben geringen Verunreinigungen hauptsächlich aus Myricylpalmitat bestehen würden, was auch aus der Verseifungszahl (79.9) zu schließen war.

Nachdem die Alkohole wieder durch Ausschütteln mit Aether aus der Seifenlösung abgeschieden waren, war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel der konstante Schmelzpunkt von 87° erreicht, was neben der Verseifungszahl und der einheitlichen Krystallstruktur für Myricylalkohol genügend beweisend sein dürfte. Die aus der Seifenlösung freigemachten Säuren vom Schmelzpunkt 56°, welche mit der ersten Säuremenge zusammen 1,12 g wogen, wurden mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 61.

Fällung	Gewicht der Fettsäuren g	Säurezahl	Schmelzpunkte der Säuren °C
1	0.3215	210.1	60.5
2	0.2027	212.0	61.0
3	0.4522	200.6	51.5

Die Säuren der ersten und zweiten Fällung wurden wieder zusammengegeben und noch zweimal aus 80%igem Alkohol umkrystallisiert. Nachdem eine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes über 62° nicht mehr zu erreichen war, wurde noch einmal die Säurezahl bestimmt.

	Angewendete Menge	Säurezahl	Mittel
I. Bestimmung:	0.5205 g	214.8	215.2
II. Bestimmung:	0.5017 g	215.7	

Wie aus den Kennzahlen zu ersehen ist, bestanden die vier letzten Fraktionen mit den Schmelzpunkten 75—79.9°, abgesehen von geringen Verunreinigungen, aus Myricylpalmitat. Eine ganz andere Zusammensetzung war dagegen von den drei ersten, niedrig schmelzenden Fraktionen zu erwarten, wie schon der Schmelzpunkt 54—54.9° der Fraktion I erkennen ließ. Zunächst wurde wieder die Verseifungszahl bestimmt.

Angewendete Menge	Verseifungszahl
1.3217 g	70.8

Die Probe ließ sich nicht klar verseifen und nach einiger Zeit schieden sich größere Fetttropfen aus dem Reaktionsgemisch ab. Zur Verseifung der Gesamtfraktion wurde das von Leys[1]) beschriebene Verfahren benutzt.

Danach wurden außer 25 ccm ½normale alkoholische Kalilauge noch 50 ccm reines Benzol zur Verseifung hinzugegeben und 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dadurch erhält man eine Benzolschicht, welche die Alkohole und Kohlenwasserstoffe enthält, und eine wässerig-weingeistige Schicht, in der die Kalisalze der Fettsäuren gelöst sind. Die Seifenlösung wird im Scheidetrichter von der Benzolschicht getrennt und diese noch einmal mit Wasser aufgekocht, um die letzten Reste der zurückgehaltenen Seifenlösung zu entfernen. Das so gewonnene Gemisch der Alkohole und Kohlenwasserstoffe wurde wiederum nach dem von demselben Verfasser mitgeteilten Verfahren in die Alkohole und Kohlenwasserstoffe zerlegt. Diese Methode beruht auf der Löslichkeit der Alkohole in einem Gemisch gleicher Teile Amylalkohol und rauchender Salzsäure (1.19) bei Siedehitze, während die Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben und sich an der Oberfläche ansammeln. Nach dem Erkalten lassen sich die zu einem festen Kuchen erstarrten Kohlenwasserstoffe von dem Krystallbrei der Alkohole abheben. Die auf diese Weise erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden zunächst durch fraktionierte Krystallisation aus 200 ccm Aether in sechs Fraktionen zerlegt. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 62.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
Angew. Temperatur °C:	10.0	6.0	0	0	0	0
Schmelzpunkt °C:	63.0	59.5	59.5	59.5	58.5	58.0

Zur weiteren Trennung und Reinigung wurden die einzelnen Fraktionen wiederholt aus Aether umkrystallisiert und zwar wurde hierbei so verfahren, daß jede folgende Fraktion in der Mutterlauge der vorhergehenden wieder gelöst und umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurden nach drei weiteren Krystallisationen zwei einheitliche Kohlenwasserstoffe isoliert wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 63.

Schmelzp. der I. Krystallisat. °C	II. Krystallisation °C	III. Krystallisation °C	IV. Krystallisation °C
63.0	63.0	63.5	63.5
60.5	62.5	63.5	
59.5	59.5		
59.5	59.5	59.5	
58.5	59.0		59.5
58.0	59.0	59.5	

[1]) Journ. pharm. chim. (7) 5, 577 (1912)

Da auch durch weitere Umkrystallisation keine Erhöhung des Schmelzpunktes der beiden Kohlenwasserstoffe eintrat, war an der Reinheit der Körper nicht mehr zu zweifeln. Der erste Kohlenwasserstoff mit dem Schmelzpunkt 63.5° krystallisierte in feinen mikroskopischen Nadeln, während der zweite große perlmutterglänzende Schuppen bildete. Die Schmelzpunkte wie die Krystallstruktur stimmen mit den von Gascard isolierten Kohlenwasserstoffen Heptacosan und Nonacosan (Seite 4) überein und es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Verbindungen identisch sind.

Die Alkohole, welche sich aus der Amylalkohollösung abscheiden, werden mit heißem Wasser und hinterher mit etwas warmem Benzol, zur Entfernung der letzten Reste aus dem Krystallisationsgefäß, in eine größere Schale gespült. Darauf wird eine kurze Zeit erhitzt und nach dem Erkalten die verdünnte Salzsäure von dem an der Oberfläche schwimmenden Krystallbrei abgegossen. Auf dem Wasserbad wird bis zur Vertreibung des Amylalkohols erhitzt und der Rückstand in Aether gelöst. Durch diese Behandlung nehmen die Alkohole eine dunkele Färbung an, die sich aber durch zweimaliges Behandeln mit Tierkohle leicht entfernen läßt.

Die so erhaltenen Alkohole wurden aus einem Gemisch gleicher Teile Aether und Aceton fraktioniert gelöst. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 64.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6	7	8
Angew. Temp. °C:	5.0	5.0	11.0	11.0	7.0	7.0	10.0	10.0
Gelöste Menge g:	0.12	0.07	0.48	0.22	0.06	0.04	0.04	0.08
Schmelzpunkt °C:	51.0	68.5	76.0	78.0	83.0	83.5	84.0	84.0

Die beiden Unterfraktionen 5 und 6 wurden zusammengegeben und noch einmal umkrystallisiert. Da sich der Schmelzpunkt nicht mehr über 84° erhöhte, wurde diese Fraktion mit den beiden letzten Unterfraktionen 7 und 8 vom gleichen Schmelzpunkt vereinigt und noch einige Male aus Aether umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt erfuhr auch hierbei keine Änderung mehr, der Alkohol mußte demnach rein sein. Wegen der sehr geringen Menge mußte von der Bestimmung der Acetylzahl abgesehen werden. Der Schmelzpunkt von 84° entspricht dem von Gascard isolierten Montanylalkohol mit 29 C - Atomen.

Die aus der Seifenlösung gewonnenen Säuren vom Schmelzpunkt 53.5° wurden wegen ihrer geringen Menge von 0.95 g zunächst zurückgestellt, und nun erst die beiden letzten Fraktionen 2 und 3 mit dem Schmelzpunkt 55—56.9° untersucht. Der geringe Schmelzpunktunterschied von 2° gegenüber der Fraktion 1 ließ darauf schließen, daß auch diese beiden Fraktionen in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von der ersten Fraktion abweichen würden. Fraktion 2 und 3 wurden zusammengegeben und in derselben wie für Fraktion 1 beschriebenen Weise in die Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Säuren zerlegt. Die Kohlenwasserstoffe wurden zunächst wieder durch fraktionierte Krystallisation in sechs Fraktionen aufgeteilt, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 65.

Fraktion:	1	2	3	4	5	6
Angew. Temp °C:	8.0	0	0	0	0	0
Schmelzpunkt °C:		61.5	60.5	59.5	59.0	59 0

Durch weitere Umkrystallisation in der für Fraktion I beschriebenen Weise, wurden wieder zwei Kohlenwasserstoffe mit den Schmelzpunkten 63.5° und 59,5° gewonnen. Die schon bei der Aufarbeitung von Fraktion I gewonnenen Kohlenwasserstoffe mit denselben Schmelzpunkten wurden mit denen aus Fraktion II und III erhaltenen vereinigt, noch einmal aus Aether umkrystallisiert, und da auch jetzt keine Schmelzpunktsänderung mehr eintrat, wurden beide Körper analysiert.

I. Verbrennung des Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 59.5°.

1) 0.2735 g Substanz gaben 0.8548 g CO_2 und 0 3628 g H_2O
2) 0.2346 g „ „ 0.7336 g „ „ 0.3118 g „

1.	2.
C = 85.23 %	C = 85.18 %
H = 14.73 %	H = 14.74 %
99.96 %	99.92 %

II. Verbrennung des Kohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 63.5°.

1) 0.2399 g Substanz gaben 0.7490 g CO_2 und 0.3181 g H_2O
2) 0.2510 g „ „ 0.7841 g „ „ 0.3339 g „

1.	2.
C = 85.15 %	C = 85.19 %
H = 14.73 %	H = 14.78 %
99.88 %	99 97 %

Wie aus den vorstehenden Analysenresultaten hervorgeht, ist an der Einheitlichkeit der beiden Kohlenwasserstoffe nicht zu zweifeln. Es kann sich demnach nur um die beiden auf Seite 29 erwähnten Verbindungen handeln.

Aus dem zugehörigen Alkoholgemisch konnte eine geringe Menge eines bei 80° schmelzenden Alkohols gewonnen werden, welcher in seidigglänzenden Nadeln aus Aether krystallisierte. Auch in diesem Falle mußte von weiteren Identitätsreaktionen abgesehen werden, jedoch stimmen sowohl der Schmelzpunkt als auch die Krystallstruktur mit den für Cerylalkohol gemachten Angaben überein, woraus sich zweifellos die Identität der beiden Verbindungen ergibt.

Die aus der Seifenlösung von Fraktion 2 und 3 abgeschiedenen Säuren wurden mit denen von Fraktion 1 (siehe Tabelle 60) zusammengegeben und mit Magnesiumacetat fraktioniert gefällt. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 66.

Fällung	Gewicht der Säuren g	Schmelzp. °C	Säurezahl
1	0.3079	65.5	204.4
2	0.4056	57.5	219.5
3	0.5520	51.5	200.6

Während aus Fällung 1 und 3 keine einheitlichen Säuren mehr gewonnen werden konnten, wurden aus Fällung 2 nach nochmaliger Fraktionierung mit Magnesiumacetat Palmitinsäure isoliert, wie der Schmelzpunkt 61.5° und die Säurezahl 217 zeigen.

Untersuchung der im Bienenwachs vorhandenen freien Säuren.

Die bei der Entsäuerung der Fraktionen 1—7 und 78—88 gewonnenen freien Säuren (Tabelle 20 und 21) wurden nunmehr zur weiteren Untersuchung der fraktionierten Lösung unterworfen. Als Lösungsmittel wurde 96%iger Alkohol verwendet. Zunächst wurden die Säuren der Fraktionen Nr. 1—7 in Arbeit genommen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 67.

Erste fraktionierte Lösung der Säuren 1—7

Lösungsmittel: 30—40 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—1¾ Stdn. bei 16—19°.

Lösung	Fraktion 1		Fraktion 2		Fraktion 3		Fraktion 4	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C
1	1.08	45.0	0.07	67.5	0.51	50.5	0.63	47.5
2	0.19	56.0	0.04	70.0	0.21	62.6	0.21	62.6
3	0.12	64.5	0.03	75.5	0.14	69.9	0.13	67.5
4	0.18	71.5	0.07	77.0	0.09	75.5	0.08	70.0
5	0.09	71.8	0.11	77.2	0.08	76.6	0.06	73.0
6							0.05	75.5
7							0.03	77.2
8							0.06	77.5

Lösung	Fraktion 5		Fraktion 6		Fraktion 7	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.24	56.6	0.25	56.6	0.40	56.0
2	0.12	67.9	0.06	66.4	0.06	66.5
3	0.07	73.2	0.05	73.2	0.05	69.9
4	0.05	74.2	0.07	76.2	0.06	74.5
5	0.03	77.2	0.09	77.0	0.05	76.3
6	0.04	77.4	0.03	77.2	0.03	77.5
7					0.03	78.0
					0.05	78.2

Die einzelnen Mutterlaugenfraktionen wurden nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den 9 folgenden neuen Fraktionen zusammengegeben.

Tabelle 68.

Frakt.	Schmpkt. der Einzelfraktion °C	Menge g	Fraktion	Schmpkt. der Einzelfraktion °C	Menge g
A	45—59.5	3.10	F	75—75.9	0.17
B	60—64.9	0.73	G	76—76.9	0.20
C	65—69.9	0.63	H	77—77.9	0.49
D	70—73.9	0.57	J	78—78.5	0.08
E	74—74.9	0.09			

Von den neuen Fraktionen wurden zunächst die von A—D der zweiten fraktionierten Lösung unterworfen, während die übrigen Fraktionen E—J als Sammelfraktionen vorläufig zurückgestellt wurden, um die aus den folgenden fraktionierten Lösungen der Fraktionen A—D zu gewinnenden neuen Unterfraktionen mit den ihnen entsprechenden Schmelzpunkten aufzunehmen.

Tabelle 69.

Zweite fraktionierte Lösung der Säuren A—D.

Lösungsmittel: 25—30 ccm Alkohol; Krystallisation 1½—2½ Std. bei 17—19°.

Lösung	Fraktion A		Fraktion B		Fraktion C		Fraktion D		Zu Fraktion
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	
1	1.03	35.5	0.22	52.4	0.14	60.4	0.11	65.0	
2	0.99	44.5	0.14	63.6	0.11	66.3	0.14	68.3	
3	0.14	61.0	0.10	71.0	0.09	68.5	0.13	71.6	
4	0.07	69.0			0.06	73.8	0.10	74.4	E
5	0.03	73.3			0.04	76.4	0.04	74.5	E
						zu	0.08	77.0	H
						G	0.08	77.6	H

Wie aus der Tabelle 69 zu ersehen ist, ergab die zweite fraktionierte Lösung 5 Unterfraktionen, welche zu den entsprechenden Sammelfraktionen gegeben werden konnten. Während die niedrig schmelzenden Fraktionen A 1 und 2 und B 1 ausschieden, wurden die übrigen wieder nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den folgenden 4 neuen Fraktionen vereinigt und der dritten fraktionierten Lösung unterworfen.

Tabelle 70.

Frakt	Schmelzpunkte d. Einzelfraktionen °C	Menge g	Fraktion	Schmelzpunkte d. Einzelfraktionen °C	Menge g
A 1	60—63.0	0.28	C 1	68.3—71.6	0.53
B 1	63.6—66.3	0.36	D 1	73.3—73.8	0.09

Tabelle 71.

Dritte fraktionierte Lösung der Säuren A 1—D 1.

Lösungsmittel: 10—15 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—4 Stunden bei 19—20°.

Lösung	Fraktion A 1		Fraktion B 1		Fraktion C 1		Fraktion D 1	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C
1	0.18	58.0	0.13	62.0	0.13	60.0	0.03	69.0
2	0.07	63.6	0.07	64.7	0.08	67.6	0.03	75.3
3			0.05	68.3	0.06	68.7		(F)
4			0.02	75.6	0.03	72.0		
				(F)	0.03	77.6		
						(H)		

Die in den vorstehenden Tabellen gekennzeichneten Fraktionen wurden wieder zu den Sammelgefäßen mit den entsprechenden Schmelz-

punkten hinzugegeben, während von einer weiteren Fraktionierung der übrigen Unterfraktionen wegen der sehr geringen Mengen abgesehen werden mußte.

Anschließend wurden die Sammelfraktionen E—J fraktioniert gelöst. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammmengestellt.

Tabelle 72.

Erste fraktionierte Lösung der Fraktionen E—J.

Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—3½ Stunden bei 19—23°.

Lösung	Fraktion E		Fraktion F		Fraktion G		Fraktion H	
	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C	Menge g	Schmp. °C
1	0.05	65.5	0.03	66.9	0.02	68.0	0.06	66.0
2	0.05	71.9	0.05	73.6	0.04	74.6	0.04	72.0
3	0.03	75.0	0.04	76.2	0.02	77.0	0.03	72.2
4	0.03	76.2	0.07	77.9	0.04	77.8	0.02	73.5
5	0.04	77.9			0.03	78.0	0.03	75.0
6							0.03	77.2
7							0.02	77.9
8							0.02	78.0
9							0.02	78.0
10							0.03	78.0
11							0.03	78.0
12							0.03	78.0
13							0.02	78.0

Fraktion J.

Lösung:	1	2	3
Gelöste Menge g:	0.01	0.02	0.02
Schmelzpunkt °C:	77.0	77.9	78.0

Die erhaltenen Unterfraktionen wurden wieder nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte vereinigt, und noch einmal fraktioniert. Wie die vorstehende Tabelle zeigt, muß es sich bei der bei 78° schmelzenden Säure um einen einheitlichen Körper handeln. Es wurden deshalb alle Fraktionen mit dem Schmelzpunkt 78° vereinigt und als Sammelfraktion zurückgestellt. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten 4 neuen Hauptfraktionen wurden nunmehr der zweiten fraktionierten Lösung unterworfen.

Tabelle 73

Frakt.	Schmelzpkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g	Fraktion	Schmelzpkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g
E 1	65—68.0	0.13	G 1	73—75.0	0.15
F 1	71—72.9	0.10	H 1	77—77.9	0.18

Tabelle 74

Zweite fraktionierte Lösung der Säuren E 1 — H 1.

Lösungsmittel: 25 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—3 Stunden bei 18—19°.

Lösung	Fraktion E 1		Fraktion F 1		Fraktion G 1		Fraktion H 1	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng g	Schmp. °C
1	0.03	63.0	0.02	70.0	0.03	71.0	0.04	76.0
2	0.02	68.0	0.02	72.0	0.02	73.0	0.02	77.0
3	0.04	72.5	0.03	75.3	0.02	73.5	0.02	77.5
4					0.02	76.8	0.02	77.5
5					0.02	78.0	0.01	78.0
6							0.02	78.0

Die letzten beiden Fraktionen von H 1 mit den Schmelzpunkten 78° und die letzte Fraktion von G 1 wurden mit der zurückgestellten Sammelfraktion vereinigt. Ein weiteres Fraktionieren der übrigen Unterfraktionen mußte wegen der sehr geringen Mengen unterbleiben. Es wurden nun noch die Säuren 78, 80, 81 und 84, welche durch Entsäuerung der aus heißem Alkohol gewonnenen Fraktionen 78—88 gewonnen worden waren, in derselben Weise wie die Säuren 1—7 der fraktionierten Lösung unterworfen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 75

Erste fraktionierte Lösung der Säuren Nr. 78, 80, 81 u. 84.

Lösungsmittel: 25—50 ccm Alkohol; Krystallisation: 1½—4 Stunden bei 14—19°.

Lösung	Fraktion 78		Fraktion 80		Fraktion 81		Fraktion 84	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng g	Schmp. °C	Meng g	Schmp. °C
1	1.02	63—65	0.35	71.5	1.70	66.5	1.08	74.7
2	0.22	63—67	0.10	81.9	0.45	72.6	0.55	76.6
3					0.10	78.4	0.45	78.7
4					0.50	82.5	0.54	81.0
5					0.60	86.0	0.20	84.5
6							0.15	85.5
7							0.12	86.0
8							0.06	88.5

Die einzelnen Mutterlaugefraktionen wurden wieder nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zusammengegeben. Zu diesen in der folgenden Tabelle zusammengestellten vier neuen Hauptfraktionen, wurden auch die Unterfraktionen der Säuren E 1 — H 1 (siehe Tabelle 74) mit den entsprechenden Schmelzpunkten hinzugegeben und zum zweiten Male fraktioniert gelöst.

Tabelle 76.

Frakt.	Schmelzpunkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g	Fraktion	Schmelzpunkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g
a	71.5—74.7	2.13	c	81.0—84.5	0.84
b	76.6—78.9	1.31	d	86.0—89.0	0.33

Tabelle 77.

Zweite fraktionierte Lösung der Säuren a—d.

Lösungsmittel: 50 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—3¼ Stunden bei 16—19.5°.

Lösung	Fraktion a		Fraktion b		Fraktion c		Fraktion d	
	Meng. g	Schmpt. °C	Meng. g	Schmpt. °C	Meng. g	Schmpt. °C	Meng. g	Schmpt °C
1	0.07	70.8	0.10	75.4	0.12	76.5	0.11	80.0
2	0.10	73.8	0.13	78.1	0.13	77.2	0.04	84.0
3	0.12	74.5	0.08	77.0	0.11	79.5	0.02	87.0
4	0.13	75.6	0.06	77.5	0.03	79.8	0.02	90.0
5	0.19	75.0	0.07	80.0	0.02	80.0	0.02	90.0
6	0.15	75.5	0.04	82.0	0.02	81.0	0.04	90.0
7	0.07	77.0	0.03	82.5	0.02	81.5	0.05	90.0
8	0.09	80.0	0.04	83.0	0.02	83.5		
9	0.04	81.0	0.03	83.5	0.02	83.5		
10	0.05	81.5	0.03	83.5	0.03	86.0		
11	0.05	82.0	0.04	84.0	0.02	89.5		
12	0.06	84.0	0.04	86.0	0.03	89.0		
13			0.03	86.4				
14			0.02	86.5				
15			0.03	86.5				

Wie aus der vorstehenden Tabelle hervorgeht, weist die fraktionierte Lösung von d eine Reihe konstanter Schmelzpunkte von 90° auf. Diese vier Unterfraktionen wurden wieder vereinigt und als Sammalfraktion wieder zurückgestellt, während die übrigen Fraktionen nach Maßgabe ihrer Schmelzpunkte zu den drei folgenden Fraktionen zusammengegeben und der dritten fraktionierten unterworfen wurden.

Tabelle 78.

Frakt.	Schmelzpunkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g	Frakt	Schmelzpunkt. der Einzelfraktionen °C	Menge g
a 1	73.0—75.9	0.86	c 1	80.0—83.9	
b 1	76.0—79.9	0.66			

Tabelle 79.

Dritte fraktionierte Lösung der Säuren A 1 — C 1.

Lösungsmittel: 30 ccm Alkohol; Krystallisation: 1¼—3 Stunden bei 17.5—21°.

Lösung	Fraktion a1		Fraktion b1		Fraktion c1	
	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C	Meng. g	Schmp. °C
1	0.12	68.0	0.14	68.7	0.15	76.5
2	0.10	73.5	0.09	77.9	0.09	81.6
3	0.22	76.8	0.10	77.8	0.06	82.0
4	0.06	76.5	0.05	82.5	0.05	82.5
5	0.05	77.2	0.05	86.1	0.02	85.0
6	0.04	82.5	0.05	89.5	0.05	87.5
7	0.02	86.0	0.04	89.5	0.05	89.5
8					0.04	89.7
9					0.03	90.0
10					0.02	90.0
11					0.03	90.0

Die drei letzten Fraktionen von C 1 mit den Schmelzpunkten von 90° wurden zu der zurückgestellten Sammelfraktion hinzugegeben. Die Fraktionen mit den Schmelzpunkten 89.5—89.9° wurden noch einmal zusammengegeben und wiesen nach wiederholter Umkrystallisation ebenfalls den konstanten Schmelzpunkt von 90° auf; auch sie wurden darauf mit der Sammelfraktion vereinigt. Es war auf diese Weise gelungen, zwei einheitliche Säuren mit den Schmelzpunkten 78° und 90° aus dem Säuregemisch zu isolieren. Von beiden Säuren wurden, trotz der geringen Substanzmengen die Säurezahlen bestimmt.

I. Säure mit dem Schmelzpunkt 78°:

	angewendete Menge:	Säurezahl:
1. Bestimmung:	0.3745 g	138.4
2. Bestimmung:	0.3521 g	137.8

berechneter Wert für Cerotinsäure: ($C_{26}H_{52}O_2$ = 141.4 / $C_{27}H_{54}O_2$ = 136.5)

II. Säuren mit dem Schmelzpunkt 90°:

	angewendete Menge:	Säurezahl:
1. Bestimmung:	0.4421 g	125.2
2. Bestimmung:	0.4220 g	123.0

berechneter Wert für Melissinsäure: ($C_{30}H_{60}O_2$ = 124.1 / $C_{31}H_{62}O_2$ = 120.4)

Abgesehen von der Ungenauigkeit der Säurezahlen, welche durch die geringen Substanzmengen bedingt ist, sprechen die erhaltenen Werte für die schon bekannten Säuren. Für den Schmelzpunkt der Cerotinsäure werden im Schrifttum verschiedene Angaben gemacht. Während die ersten Mitteilungen ihr den Schmelzpunkt 78° zuerkennen, schmilzt die Cerotinsäure nach Gascard bei 82.5°, und nach Angaben von Kiesel[1]) sogar bei 83—84°. Wie aus der vorstehenden Untersuchung zu ersehen ist gelang keine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes über 78°, was sich wiederum mit den neuen Mitteilungen von Grassow[2]) über die Cerotinsäure deckt.

Tabelle für die Korrektur der Schmelzpunkte.

Für Temperatur °C	Korrektur °C	Für Temperatur °C	Korrektur °C
30—36	0.1	67—70	1.0
37—42	0.2	71—72	1.1
43—47	0.3	73—75	1.2
48—52	0.4	76—77	1.3
53—56	0.5	78—80	1.4
57—59	0.6	81—84	1.5
60—61	0.7	85—86	1.6
62—63	0.8	87—88	1.7
64—66	0.9	89—90	1.8

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen.

1. Aus dem Bienenwachs konnte reines Myricylpalmitat vom Schmelzpunkt 75° isoliert werden, womit die Anwesenheit dieses Esters endgültig geklärt wurde und an dem Vorkommen von Palmitinsäure im Bienenwachs nicht mehr gezweifelt werden kann.
2. Außer dem Myricylpalmitat konnten keine weiteren Ester isoliert werden, was durch mangelhaftes Krystallisationsvermögen dieser Verbindungen bedingt war.
3. Unter den freien Säuren des Bienenwachses konnten Cerotinsäure und Melissinsäure nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt der Cerotinsäure wurde bei 78°, der der Melissinsäure bei 90° gefunden.

---

[1]) Berichte. Deutsch. Chem. Gesellsch. (1925) 58, 1386
[2]) Biochemische Zeitschrift (1924) 148, 61

Die für die Cerotinsäure gefundene Säurezahl liegt zwischen den für die Formeln $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$ berechneten Zahlen, während die für die Melissinsäure gefundene Zahl mit der für die Formel $C_{30}H_{60}O_2$ übereinstimmt.

4. Es wurden drei verschiedene Kohlenwasserstoffe dargestellt, zwei bei 59.5 und 63.5° schmelzende, deren Elementarzusammensetzung den für Bienenwachs bekannten Heptakosan und Nonakosan entspricht. Außer diesen sind im Bienenwachs noch niedrig schmelzende Kohlenwasserstoffe vorhanden, welche nach ihren Schmelzpunkten zu urteilen, etwa 16—17 Kohlenstoffatome enthalten werden.

Lebenslauf.

Ich wurde am 18. Dezember 1895 zu Lippstadt geboren und besuchte dortselbst das Realgymnasium, das ich am 12. Februar 1915 mit dem Reifezeugnis für Prima verließ, um als Kriegsfreiwilliger in das Heer einzutreten. Nach Beendigung des Krieges bestand ich im Dezember 1919 die Reifeprüfung am Realgymnasium in Lippstadt. Anschließend studierte ich in Münster Chemie, und fertigte in der Zeit von 1925—1927 an der Landwirtschaftlichen Versuchsstation dortselbst vorliegende Arbeit an. Ich bestand im Juni 1923 das erste, im Januar 1925 das zweite chemische Verbandsexamen und im September 1926 das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker.

Eduard Krapohl.